有機遷移金属高分子錯体

——合成と利用——

藺 頭 健 吉*・高 橋 成 年**

Organotransition Metal Polymers.

——Synthesis and Property——

Kenkichi SONOGASHIRA* and Shigetoshi TAKAHASHI**

In recent years polymers containing transition metals have attracted much interest. In this article the recent studies on the synthesis and property of organotransition metal polymers are reviewed. Recent synthetic aspects on polymerization of organotransition metal monomers including capture of transition metal complexes in layered compounds and zeolites are treated, and, in addition, a discussion of potential applications is presented on the basis of the catalytic and electronic properties.

最近、有機金属高分子錯体の研究が盛んになってきている。有機金属化合物の特異性に高分子としての特性を付加することによっていろいろな新しい機能が期待できるからである。均一系金属錯体触媒を固定化した高分子錯体や金属酵素モデルなどの触媒機能、あるいは電池材料や修飾電極など電導性材料としての物性機能など多様な機能を求めてこの新材料にける期待は大きい。

ケイ素を含むポリマー、シリコンが普及し、スズを含むポリマーは海中防汚用船底塗料として需要が年々増加している。有機アルミニウムもポリアルミノキサンを経てアルミナシリケート繊維に導かれ、無機繊維として注目されている。有機典型金属高分子にはこのようにその機能を発揮して実用に供されているものも少なくない。遷移金属ではどうであろうか。熱安定性のよいフェロセンなどのメタロセンを高分子化して耐熱性有機材料を作ろうとする研究は比較的早くから行われていた。最近では均一系金属錯体触媒を高分子化していわゆる固定化触媒としての実用を目指した研究が特に盛んである。ヘモグロビンや金属酵素も高分子金属錯体と言える。これら

のモデル研究が進むにつれて、中心金属と高分子がつくり出す反応場の特異なからくりが次第に明らかにされつつある。このように金属錯体の持つ特異性と高分子の特性の相乗効果の実現を目指して、いろいろな高分子金属錯体が合成され種々の角度から研究されているが、これら全般にわたって述べることができないので、ここでは対象を遷移金属を含む有機金属高分子錯体に絞り、その合成手法と高分子錯体の特性について、主として最近の研究を中心に概要を紹介する。さらに詳しくは総説、成書¹⁾を参照して頂きたい。

1. 構造と分類

有機遷移金属高分子錯体の分類の仕方にはいろいろある。大きくは高分子内での金属の結合位置により、1)ポ

* 大阪市立大学原子力基礎研究所 ()

* Research Institute for Atomic Energy, Osaka City University ()

**大阪大学産業科学研究所 ()

**The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University ()

リマー主鎖中に金属を含むもの (I 型), 2) ポリマー側鎖に金属を含むもの (II 型), 3) その他, 高分子物質の層間に金属を含むものなど (III 型), に分けられる。金属の結合様式からみると, 金属が A) 炭素との σ -結合, B) 炭素との π -結合, あるいは C) 炭素以外のヘテロ原子 (N, P, O など) との結合で組み入れられているものに分けられる。代表例をあげると, M-C の σ -結合は一般に不安定なので I-A, II-A 型の高分子錯体は極めて少ないが $1^{2)}$ や $2^{3,4)}$ がある。I-B, I-C, II-B 型には 3, 4, 5 のようなメタロセンポリマーが多い $^{1a, b, g)}$, ウェルナー型錯体のポリマー $^{1c)}$ は I-C や II-C に属する (例, 6)。

汎用有機ポリマーや無機ポリマーに有機金属を固定化したものには II-C 型 $^{1b, i, m)}$ が多い (7)。

I, II 型に属さない高分子錯体に, 石墨や粘土鉱物の層間あるいはゼオライト空洞内に有機金属錯体が挿入されたものがある。電荷移動やイオン結合で捕捉されているものが多く, 厳密には高分子錯体とは言えないが, 固定化触媒などを目指した機能面の研究では高分子錯体として取り扱われる場合が多いのでとりあげることにする。

2 合成法

高分子金属錯体を合成する手法には大別して 2 方法がある。低分子金属錯体を重合させて高分子体にする方法と高分子に後から金属錯体を結合させる方法である。前法は通常の高分子合成と同じ手法であるが, 重合条件下で金属錯体が安定であることが必要条件となる。I 型の有機金属高分子は重縮合で, II 型は付加重合で合成できるが, 有機金属錯体にはラジカル, イオン開始剤と反応してしまうものも多いので特別な注意を要する。後者の方法は有機, 無機高分子の側鎖や表面に適当な配位子をつけておき, 金属錯体独特の反応を利用して金属部を導入する方法で, II 型の高分子錯体の合成に使われる。

合成法を反応の形式でさらに分類すると scheme 1 のようになる。これに従って個々の具体例をあげてみよう。

2.1. 有機金属錯体モノマーの重合

Scheme 1 Synthetic methods of organotransition metal polymers.

2.1.1. 付加重合 フェロセンや(η^6 -ベンゼン)クロムトリカルボニルなどはビニル基を始めいろいろな官能基を導入できるし、比較的安定なので付加重合や重縮合で高分子錯体ができる。中でもビニルフェロセン 8 の研究例^{8,9)}が多く、ラジカル開始剤でかなり高分子量のポリマー 5 が得られている。エチニルフェロセン 9 も付加重合するが、生成ポリマーは低分子量で不溶性のものが多⁷⁾。しかし、電導性材料の期待から研究されている⁸⁾。その他、 $10\sim 13$ の有機金属ビニルモノマーからも付加重合で高分子錯体を得られている⁹⁾。この内 12 から得られ

るポリマーを処理して金属—金属結合を持つ 15 を合成しようとする研究は興味深い。現在、 π -アリル鉄錯体のポリマー 14 に変換されているが¹⁰⁾、2核錯体の場合には鉄—鉄結合の形成が示されている(16)ので今後の進展が待たれる。

一方、有機金属ポリマー間の共重合^{11,12)}も研究され、同一ポリマー分子内に異種金属を含む高分子錯体、たとえば $17^{11)}$ も合成されているし、スチレンなどの汎用ポリマーとの共重合から Alfrey-Price の Q-e 値も求められていて、メタロセンは一般に極めて強力な電子供与体であることも明らかにされている^{13,9)}。また、ビニルシクロペンタジエニル錯体は上記 Fe や Mn と Ru¹³⁾、Cr¹⁴⁾以外には余り知られていなかったが、最近シクロペンタジエンにいろいろな基を導入する新方法(式1)が考案され¹⁵⁾、Co 20 、W 21 が初めて合成されたので、この種の高分子

18

19

20

21

錯体の種類が近いうちに増えるものと思われる。

2.1.2. 重縮合 付加重合では主として分類II型の高分子錯体得られるが、ここに示す重縮合は主にI型高分子錯体の合成に利用される。合成例は付加重合と同様、メタロセンポリマーに多い。ポリ(フェロセニレン) 22 (Y=なし)がその基本型である^{16,17)}。フェロセンをエステルやアミドなどの縮合系でつないだポリマー(22 , Y= -OOC-R-COO-, -CONH-R-NHCO-など)が特に多い。コバルトではフェロセンと違って、1電子失ったコバルトセニウム塩の型で希ガス構造をとり安定化する(23)。チタノセンもそのままの型では単離もむずかしい程不安定なので安定な二塩化物 25 の型でモノマーとして用いられる。このものはルイス酸として作用するから適当なルイス塩基と組合せると 26 のポリマーが得られる。特に

22

23

24

25

26

(2)

Carraher ら¹⁸⁾が適用した界面重合法により Ti 以外にも Zr, Hf や 24 のようないろいろな構造の高分子錯体が合成できるようになった²⁰⁾。

メタロセン以外にも重縮合で合成される高分子錯体は多い。筆者らも α , ω -ジエチニル化合物と遷移金属ハロゲン化合物が銅塩を触媒に用いるとアミン溶媒中で容易に脱ハロゲン化水素重縮合が起ることを見出し、遷移金属を σ -結合で主鎖中に組み込んだ直線構造の高分子錯体、 1 や 27 を得ている^{2,21)}。安定な錯体ではアセチレンの酸

化カップリング反応も利用できる(式4)²²⁾。また、フタロシアニン金属錯体を主鎖に含む高分子錯体も重縮合で合成されている²³⁾。

2.1.3. その他, 特殊な手法 上記2法では基本的に有機ポリマーの合成手法を利用したものであるが, これ以外に有機金属錯体に特有の性質を利用した合成法が幾つかある。そのうちの1つに, シクロペンタジエニル環などの芳香環の両面を配位面に使う金属をはさみ込み, 多層に積み重ねて高分子体にしよとする試みがある。このような積層サンドイッチ錯体は multiple decker sandwich complex と呼ばれている²⁴⁾が, この型の高分子錯体では金属と芳香環が交互に配列して主鎖を組み立てる柱状構造29をとることになるので高分子全体に及ぶ電子の非局在化や特異な物性が期待できる。まだ高分子と呼ばれるほど大きな錯体は合成されていないが, 最近, 注目され始めているので少しふれる。シクロペンタジエニル環とシクロオクタテトラエン環の積層金属錯体では3層サンドイッチ型錯体^{25, 26)}, たとえば30, が知られているが, 不安定なためにさらに高分子化するのはむずかしい。ホウ素を含むシクロペンタジエニル類似の環では4層²⁷⁾や5層(31)²⁸⁾のサンドイッチ錯体もごく最近合成された。しかもこれらは熱的に安定(31, 融点, 182~185℃)であるからもっと高層が望める。少し特殊であるが金属が形成する環の積層化合物も知られるようになってきた。たとえば白金やロジウムが作る3員環は比較的安定で, 白金では5層の積層化合物32²⁹⁾が合成されている。また, 31のように段階的に層を積み重ねる方法ではなく33や34のようなジアニオンや35のようなシクロファンを使って, 普通のメタロセンの合成法と同じように, 遷移金属塩との反応から一挙に36, 37のような積層高分子錯体を合成しようとする試みもある。しかし, 多くの場合38の二核錯体や39になる。最近Katzら³⁰⁾は二量体構造になりにくいように立体障害を設けたヘリセン型のフェロセン誘導体40の, また, Rosenblumら³¹⁾はパラシクロファン錯体41(M=Fe²⁺)の合成に成

功し, 36や37型高分子錯体の合成の可能性を示した。

2.2. 無機, 有機ポリマーの化学修飾 既存の高分子物質の骨格を利用し, それに低分子の有機金属錯体を化学結合させて高分子錯体にする方法がある。高分子物質の側鎖や表面にホスフィンやピリジンなどの配位子を導入し金属種を捕捉しようとするもので, 汎用遷移金属の全種にわたる多数の合成例がある^{1, 32)}。代表例は3.1.1.にあげる。ここで注意を要することは, 上記2.1.1, 2.1.2では金属の配列が規則的な高分子錯体が得られるのに対し, この方法では固-液反応なので反応は100%進行せず, 合成段階が長いほど不規則性が増し, 金属種の分布が不均一になることである。

一方, 高分子配位子を合成してから主鎖に金属を組み込む方式も可能である。事例は少ないが(式5)でシッフ塩基配位錯体42が合成されている³³⁾。

ユニークな方法として金属蒸気(metal vapor)を利用した例がある。これは金属原子を直接配位子に結合させる方法で, 普通には得難い有機金属錯体の合成に使われ

ている。Ozin ら³⁴⁾ は液状のメチルフェニルシロキサンポリマーの存在下に Ti, Cr, Mo などの金属蒸気を発生させ、その高分子錯体 43 を得ている。金属クラスターを含む

42

(5)

43

むもの (43, $M=\text{Cr}_2$, Cr Ti など) も合成し, UV スペクトルから金属はフェニル基 π -電子系の配位により安定化していることを推定している。

2.3. 有機, 無機高分子の層間, 空孔の利用

2.3.1. 層間化合物 層状構造を持つグラファイトや粘土鉱物などの有機, 無機高分子の中には無機や有機分子を取り込んでいわゆる層間化合物 (intercalation compounds) を作るものが幾つかある³⁵⁾。有機遷移金属錯体と層間化合物を作るものとしては TiS_2 や ZrS_2 などの遷移金属二硫化物が比較的詳しく研究されている。いろいろなメタロセンを取り込み電荷移動型の層間化合物を形成する^{36,37)}。メタロセンの溶液にホストの層状無機化合物を数日間浸すと層間化合物が得られるが, 層間に取り込まれるか否かはゲスト錯体のイオン化電位 (I.P.) に左右され, たとえば, ZrS_2 がホストの場合には I.P. < 6.2 eV のメタロセンが取り込まれることがわかっている。コバルトセンとクロモセン, $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ($M=\text{Co}$, Cr), はいろいろな金属二硫化物, MS_2 ($M=\text{Ti}$, Zr, Hf, Nb, Ta, Sn) と層間化合物を作る。ビス (ベンゼン) 金属錯

44

体, $\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ や $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ も ZrS_2 に取り込まれる。この時, $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 錯体では金属二硫化物 4 単位当たり 1 分子が, $M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ 錯体では 6 単位当たり 1 分子が取り込まれ, 層間隙が前者では 5.35~5.63 Å, 後者では 5.78~5.90 Å 広がる。また, 前者の層間化合物では錯体分子がシクロペンタジエニル環を層平面に対して垂直方向 (44) に向けて並んでいると考えられている^{37,38)}。

2.3.2. ゼオライト ゼオライトは規則正しい 3 次元骨格構造を持ったアルミノケイ酸塩で内部に一定容積の空洞がある。空洞は孔路で互につながっている。空洞の大きさやその出入口の大きさはものによって異なる。空洞出入口の大きさ, すなわち, 細孔有効径はゼオライト A の 4 Å 程度の小さなものからホージャサイトの 9 Å 位までいろいろある。空洞内にはアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンなどが含まれているので, イオン交換によって他の金属イオンをその内に導入できる。後述のように, このゼオライトの空洞は立体制御を備えた反応場として利用できるので, 近年, 均一系有機金属錯体触媒をこのゼオライト空洞内に包蔵しようとする研究が注目されている。空洞内に有機金属を取り込む方法には i) カチオン型有機金属錯体をイオン交換法により空洞内に入れる, ii) 無機金属イオンをイオン交換法で取り込ませた後, 適当な試薬と反応させて有機金属錯体に変換する。iii) 真空中で金属カルボニルなどを気化させて直接空洞内に取り込むなどがある。ii の方法が簡便なので利用例が多い。たとえば, ゼオライト Y にイオン交換で Co イオンを入れた後, メチルイソシアニドを反応させて $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$ にしたり, 熱処理して $[\text{Co}(\text{CN}\cdot\text{CH}_3)_6]^{2+}$ に変換したりできる³⁹⁾。 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$ も同様な方法で合成されている⁴⁰⁾。Rh(III) や Ru(III)-ゼオライト Y を CO で処理して, ゼオライトに取り込まれた金属カルボニル錯体にすることもできる^{41,42)}。また, Ir(III)-ゼオライト Y を H_2 と CO の混合ガスで処理すると, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ などのクラスターを得ることができる。

ところで, これらゼオライトに捕捉した有機金属錯体一般についての問題点の 1 つは, ゼオライト空洞内に金属錯体が間違いなく包蔵されているか否かの確認である。これはその捕捉されている場所がゼオライト表面なのか内部なのかを見分けることが極めて難かしいためである。最近,

45

このゼオライト触媒を用いた反応から逆に金属錯体がゼオライト空洞内に包蔵されていることを示した興味深い研究例が報告された⁴¹⁾。 π -アリルロジウム錯体から合成されたゼオライトX触媒(45)は水素化反応で基質オレフィンに対して完璧に近い“分子ふるい”効果を発揮する。また、立体的に小さい PMe_3 によって完全に被毒されるが、嵩高く細孔を通過できない PBu_3 ではその活性に全く変化が認められないことなどよりロジウム錯体は空洞内に包蔵されていることが確認されている。

3. 機能

序論で述べたように期待される機能性は広い分野にわたっているが、紙面の都合上ここでは触媒と物性の二大機能に絞ることとする。機能と構造を対比させて高分子錯体の合成を設計する場合、表面の性質が大きく関与する触媒機能については、主鎖に金属を組み込む必要はなく、また後述するような高分子効果や合成の容易さなどを考慮すると側鎖型が有利となる。一方、物性機能については、ポリマー全体の均一な構造が問題となるので、主鎖型が有利であろう。高価な金属を利用する場合桁外れに優れた機能を示さない限り実用化は難しいが、特異な物性を示すものが多いので、固体物性を分子レベルで理解する新しい研究手法としても注目されている。

3.1. 触媒機能 有機化学工業や有機合成化学の分野で、近年均一系錯体触媒が脚光を浴びている。従来の固体触媒では表面の一部が活性点であるが、均一系錯体触媒はすべての中心金属が活性点になるため触媒効率が高く、また配位子の効果を巧く利用して選択性を高めることができるなどの利点があり、工業化の実例も多い。錯体触媒を工業的に利用する場合の最大の欠点は、生成物からの触媒の分離・回収が困難なことでロジウム、白金などの貴金属を使用する場合に特に問題となる。錯体触媒を高分子に固定化して触媒の流出を防ぐ研究は1960年代の終りから行われており、かなりの成果が上がっているものの、均一錯体触媒のもつ本質的な問題(解離平衡、分解)もあり完全に流出を防ぐことにはまだ成功していない。高分子化された錯体触媒は、もとの均一系錯体触媒とは異なった触媒機能(高分子効果)を示すことがわかり、最近では、固定化以外的高分子効果を解明したり、設計することに重点をおいた研究も多くなっている。

3.1.1. 固定化 錯体触媒は不安定なので、高分子化する場合にはホスフィンなどの配位子を先に高分子化してから錯体化する手法が一般的である。^{46,42)}のような特殊な配位子や特に純度を必要とする場合はモノマーから重

合させるが、一般には市販ポリスチレン樹脂粒の高分子反応で配位子を導入する。最近では、ホスフィン、Wilkinson錯体、チタノセン前駆体などによく利用されるものは、それぞれ2%ジビニルベンゼン(DVB)架橋マイクロポア型と20%架橋マクロポア型ポリスチレンに固定化されたもの^{47, 48, 49}が米国ストレム社より市販されて

いる。シリカ、アルミナなどの無機酸化物に固定化する場合は、表面の水酸基の反応を利用する。錯体を直接結合させる⁴³⁾(式7)こともできるし、有機シランの反応性を利用して固体表面を配位子で修飾する(式8)こともできる⁴⁴⁾。

高分子配位子の錯体化は構造的に均一な高分子配位子⁴⁷を用いても、生成した高分子錯体は^{52, 53, 54}のような種々の構造が混在した不均一構造になる。(52)では高分子配位子はキレートとして配位しているのも金属

の流出を防ぐ意味では都合がよいが不均一構造が災いして完全には機能しない。ビピリジルのようなキレート配位子を固定化した方が効率はよい⁴⁵⁾。アミンやホスフィンをつけたポリスチレン樹脂粒に固定されたロジウム錯体による1-ヘキセンのヒドロホルミル化反応を長期間追跡した報告^{46,47)}がある。解離定数はCO圧の上昇、温度の低下と共に大きくなる。反応中解離しても、樹脂内で再固定されるのですぐには流出せず固定床内をゆっくりと移動することになる。

3.1.2 高分子効果 高分子効果の研究は、固定化以外に高分子部特有の機能を協同させ、より高い触媒活性と選択性を発現させようとするもので、人工酵素を指向している。架橋度、共重合などを組み合わせてやると場の効果その他の高分子効果の設計が容易なことから有機高分子がよく利用されている。ポリスチレン樹脂粒の架橋度を適当に変えるだけでマイクロポア型からマクロポア型に変化する。ゲル型のマイクロポア樹脂粒を良溶媒中で膨潤させて使用すれば、樹脂粒内のマイクロポアに均一に錯体化されるので、高分子場を利用した触媒反応の設計が可能になる。たとえば、Wilkinson 錯体触媒 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ の溶液は空気に触れると失活するが、48) のように2% DVB 架橋ポリスチレンに固定すると空気中で取り扱える⁴⁸⁾。

錯体が樹脂粒内に均一に分布していることはけい光X線分析で証明されている^{49,50)}。樹脂粒内部の疎水性を利用すれば、水に不安定な錯体も安定化できる^{51,52)}。触媒活性種が2量化や凝集で失活するような場合は架橋度の高い硬い高分子マトリックスに固定化して活性種の寿命をのばすことができる。20% DVB 架橋ポリスチレンに固定したチタノセン二塩化物(49)をブチルリチウムで還元して得られる固定化チタノセンは均一系に比べ25~120倍活性である^{53,54)}。均一系では(式9)のような2量化

が起こり失活するが、固定化チタノセンは硬いマトリックスのため二量化が防げるからである。二量化による失活は RhCl_2 型錯体にもみられ、高分子化による活性化の報告がある^{55~57)}。

配位子を高分子に固定することは高分子ドメインに配位子を濃縮することでもある。たとえば、(式10)の1-

57

58

ペンテンのヒドロホルミル化反応で、直鎖体(57)/分岐体(58)比(1/b)は(式11)の平衡がどちらに偏るかによって決まる。ホスフィンを大過剰に用いれば平衡は左に偏り、1/bは上昇することが知られている。均一系では $\text{PPh}_3/\text{Rh}=19$ で $1/b=3.3$ であるが、固定化した系では $1/b=121$ となり直鎖体が激増する。濃縮効果に加えて先に述べたキレート効果が相乗し、5配位錯体が増加するためである。

不斉反応の錯体触媒を固定化して不斉率が増加した例はまだない。不斉率の減少するものが多く、固定化の効果は疑問視されている⁵⁸⁾。(式12)のようなN-アシ

ルアミノアクリル酸の不斉水素化反応で、均一系で用いるロジウム錯体をポリスチレン樹脂に固定化しても、極性溶媒中では樹脂粒が収縮して触媒活性は著しく低下する⁵⁹⁾。(式6)のように、メタアクリル酸誘導体と共重合させて極性反応場を設計して、均一系と同程度の不斉率をもった触媒が開発されている^{42,60)}。

さらにマイクロポア型樹脂の内部に錯体を固定化し、溶媒孔の大きさを基質の識別、選択に利用^{61,62)}したり、数種の錯体を固定化して多段階の反応を1つの触媒でやってのける多官能性触媒⁶³⁾など、高分子の機能を巧く利用した研究は多い。詳しくは成書にゆずるとして今後の発展が期待されている分野である。

3.1.3 無機高分子への固定化 有機高分子と同様に無機高分子へ錯体を固定化する研究も盛んに行われている。有機高分子と違って固体表面しか利用できないが、(式8)のように表面を有機配位子で修飾してやるとある程度の設計はできる。たとえば、51)のnの数を変えれば(spacer)、配位子の硬さに変化し、固定化したロジウム錯体の活性を調節することができる⁶⁴⁾。50は、ポリエチレン重合触媒として実用化されているが、-Si-O-結合を介した電子効果が触媒の活性化に寄与している例である。合成の章で述べたように、ゼオライトや層間化合物の特殊な物理空間を利用して基質を認識したり、触媒の選択性を向

上させる試みが盛んになされている。ゼオライトの細孔を立体規則の反応場として利用する考えは以前からあった⁶⁵⁾が、最近 Mobil 社が高シリカ含有率 ZSM-5 を触媒にしたメタノールからのガソリン合成プロセスを発表してから、特に注目されている分野である。Na Y ゼオライトに Pd(II) と Cu(II) をイオン交換法で捕捉して得られた Pd-Cu-Y 触媒によるオレフィンの酸化反応を始めとし、Ir などの貴金属を取り込んだゼオライト触媒によるメタノールのカルボニル化^{66, 67)}、ヒドロホルミル化⁶⁸⁾、F-T 合成⁶⁹⁾ や水性ガスシフト反応⁷⁰⁾ などの工業的に重要な反応に関連した研究が盛んである。

石墨の層間に金属イオンをインターカレートし、ついで種々の還元剤で還元すれば、一種のベンゼン環と考えられる石墨が金属に結合してサンドイッチ型の錯体をつくる。金属が Ni の場合にはギ酸やアルコールの脱水素触媒に⁷¹⁾、鉄の場合には C₁~C₄ 炭化水素を選択的に生成する F-T 触媒になる⁷²⁾。ヘクトライトやベントナイトなどの粘土鉱物のシリケート層間に光学活性配位子をつけたロジウム錯体をインターカレートし、式 12 の不斉水素化触媒作用が研究された⁷³⁾。ある程度の繰り返し使用は可能であるが、不斉収率の向上は認められない。粘土鉱物の層間距離は、インターカレートによって自由に変化するので立体規則には適していない。この点を改良するために層間に柱(pillar)を建てて、層間距離の設計が行われている⁷⁴⁾が、触媒への応用例はない。

3.2. 電導機能 高分子錯体の物性機能の代表として電導性をとりあげてみよう。電導性は金属固有の性質と考えられていたが、最近では、ポリアセチレンのように共役系有機高分子をドーピングしてやると容易に金属電導が得られ、さらには (TMTSF)₂ClO₄ (TMTSF=テトラメチルテトラセレンフルバレン) のような有機物超電導体も出現した。導電材料として利用する場合、有機高分子は加工性、耐食性、軽量性など無機材料にない性質をもっているため、現在盛んに研究されているが、これに関連して、有機高分子に金属原子を組み込んで、その機能性を一層高めようとする研究もまた盛んに行われている。

電導性の有機遷移金属高分子を設計すると、金属は主鎖に組み込まれ、かつ金属間相互作用が大きくなければならない。模式的な主鎖構造として、金属-金属を直接結んだ構造(59)と金属間を共役系 Y で結合した構造(60)が考えられる。合成法については、すでに 2 節で述べたのでここでは電導性に関する最近の研究例を紹介する。

59

60

1974 年に Little⁷⁵⁾ が金属-金属結合からなる高電導性骨格鎖 A (spine) と電子分極率の大きな側鎖 B からなる高温超電導体モデルを提出したこともあって、59 型のポリマー合成は興味を持たれているが、現在は 4 金属を連ねたものが最も長く電導性との関連はない。61, 62

61

62

に Little のモデル模式図を示す。61 は白金スタックポリマーを横から見たもので 62 は側鎖 B の構造を示したものである。

60 型ポリマーの電導性の研究はメタロセンポリマーを初め古くから膨大な研究がなされている。詳細は他の成書^{1, 3, 5, 11)}にゆずる。Werner 型ポリマー錯体で、電導性ポリマーを設計すると、63 に示すように中心金属の d 軌道を cross conjugation の中心に利用すればよい。共役系キレートとしては 64, 65 などが知られている。66 はポリマー主鎖に電子吸引性の tetrathiofulvalene

63

64

65

66

と電子供与性のビスジチオレン錯体が縮合して交互に配列しているので特に高い電導性 (30 Ω⁻¹ cm⁻¹) を示すことが報告されている⁷⁶⁾。

最近のポリアセチレンにドナーあるいはアクセプターを添加する、いわゆる“ドーピング”の成功⁷⁷⁾に刺激され、有機遷移金属高分子のドーピングも盛んに行われるようになってきた。たとえば、古くから知られている 60 型錯体、フェニルアセチレン銅 67 もヨウ素でドーピングすれば高い電導性を示すことが最近報告された⁷⁸⁾。

すでに述べたように、安定で溶解性もよくキャラクター化の確立した一群の金属ポリインポリマー、1, 27 が合成されているが、電導性の高いものはまだ得られていない。しかし、このポリマーは直線構造をとっているため濃厚溶液中リオトロピック液晶を形成する。

Hanack らは、種々のフタロシアニン錯体の中心金属をアセチレンやイソニトリル、ピラジンなどの共役系で結合したポリマー **68 a, b** を合成しその電導性を測定している。いずれもヨウ素ドーピングにより高い電導性を示し、最高 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のものが得られている⁸⁰⁾。最近 **68** 型錯体高分子

-
- A diagram of a linear trinuclear complex. It consists of three metal centers, labeled 'M', connected in a row by single bonds. The central metal is bonded to a carbon atom, 'C', which is also bonded to the two terminal metal atoms. Each terminal metal atom is further coordinated to two additional ligands, represented by teardrop shapes, for a total of four terminal ligands. The central carbon atom is also bonded to two additional ligands, represented by teardrop shapes.

69

- 1a) C. E. Carrhara, Jr., J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr. (eds), "Organometallic Polymers", Academic Press, New York (1978)
- b) C. U. Pittman, Jr., "Organometallic Reactions and Syntheses", E. J. Becker, M. Tsutsui, eds., Plenum Press, New York (1977) p.1
- c) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.*, **41**, 149 (1980)
- d) Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov, "Catalysis by Supported Complexes", Elsevier, 1981
- e) E. Tsuchida, H. Nishide, *Adv. Polym. Sci.*, **24**, 1 (1977)
- f) "高分子金属錯体", 三枝武夫, 土田英俊, 平井英史編, 化学増刊 77, 化学同人 (1978)
- g) "有機金属ポリマー", 高分子錯体研究会編, 学会出版センター (1982)
- h) "高分子錯体触媒", 高分子錯体研究会編, 学会出版センター (1982)
- i) 菌頭健吉, 高橋成年, "高分子触媒の工業化" シー・エム・シー, p. 71 (1981)
- j) 中村 晃, 安田 源, 高分子, **28**, 795 (1979)
- k) 土田英俊, 化学, **35**, 413 (1980)
- l) 今中利信, 金田清臣, "触媒設計", 化学総説 No, 34, p.176 (1982)
- m) 戸嶋直樹, 高分子, **31**, 935 (1982)
- n) 高橋成年, 菌頭健吉, *ibid.*, **29**, 395 (1980)
- 2) S. Takahashi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Macromolecules*, **11**, 1064 (1978); K. Sonogashira, K. Ohga, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **188**, 237 (1980)
- 3) N. Fujita, K. Sonogashira, *J. Polym. Sci.*,

- Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2845 (1974)
- 4) N. Kawata, T. Mizoroki, A. Ozaki, M. Ohkawara, *Chem. Lett.*, **1973**, 1165
- 5) Y. Sasaki, L. L. Walker, E. L. Hurst, C. U. Pittman, Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1213 (1973); A. J. Tinker, M. H. George, J. A. Barrie, *ibid.*, **13**, 2133 (1975)
- 6) Y. -H. Chem, M. Fernandez-Refojo, H. G. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, **15**, 433 (1959)
- 7) Cr. Simionescu, T. Lixandru, I. Negulescu, I. Mazilu, L. Tataru, *Makromol. Chem.*, **163**, 59 (1973); C. U. Pittman, Jr., Y. Sasaki, P. L. Grube, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A 8**, 923 (1974)
- 8) C. U. Pittman, Jr., Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1975**, 383
- 9) 高橋成年, 萩原信衛, 文献 1 g, p. 123
- 10) 森田好次, 山内通秀, 安田 源, 中村 晃, 高分子論文集, **37**, 677 (1981); H. Yasuda, Y. Morita, I. Noda, K. Sugi, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, **205**, C 9 (1981)
- 11) C. U. Pittman, Jr., G. V. Marlin, T. D. Rounsefell, *Macromolecules*, **6**, 1 (1973); C. U. Pittman, Jr., R. L. Voges, J. Elder, *ibid.*, **4**, 302 (1971)
- 12) C. U. Pittman, Jr., P. L. Grube, O. E. Ayers, S. P. McManus, M. D. Rausch, G. A. Moser, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **10**, 379 (1972)
- 13) T. C. Willis, J. E. Sheats, *Org. Coatings & Plastics Chem.*, **41**, 33 (1979)
- 14) E. A. Mintz, M. D. Rausch, B. H. Edwards, J. E. Sheats, T. D. Raunsefell, C. U. Pittman, Jr., *J. Organomet. Chem.*, **137**, 199 (1977)
- 15) W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1196 (1980)
- 16) E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A 13**, 3 (1981)
- 17) E. W. Neuse, L. Bednaric, *Macromolecules*, **12**, 187 (1979)
- 18) C. U. Pittman, Jr., W. J. Patterson, S. P. Manus, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **9**, 3187 (1971); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 39 (1975)
- 19) C. U. Pittman, Jr., O. E. Ayers, S. P. McManus, J. E. Sheats, C. E. Whitten, *Macromolecules*, **4**, 360 (1971)
- 20) C. E. Carraher, Jr., J. Reimer, *Polymer (Brit.)*, **13**, 153 (1972); *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **10**, 3367 (1972); C. E. Carraher, Jr., M. J. Christensen, *Angew. Makromol. Chem.*, **69**, 61 (1978)
- 21) S. Takahashi, Y. Ohyama, E. Murata, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 349. (1980); S. Takahashi H. Morimoto, E. Murata, S. Kataoka, K. Sonogashira, N. Hagihara, *ibid.*, **20**, 565 (1982)
- 22) S. Takahashi, E. Murata, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 661 (1980)
- 23) H. Shirai, K. Kobayashi, Y. Takemae, N. Hojo, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 343 (1979); *Macromol. Chem.*, **180**, 2073 (1979)
- 24) H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 1 (1977)
- 25) A. Salzer, H. Werner, *ibid.*, **11**, 930 (1972)
- 26) S. P. Kolesnikov, J. E. Dobson, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 999 (1978)
- 27) W. Siebert, W. Rothermel, C. Bohle, C. Kruger, D. J. Brauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 949 (1979) W. Seibert, C. Bohle, C. Kruger, *ibid.*, **19**, 746 (1980)
- 28) M. W. Whitely, H. Pritzkow, U. Zenneek, W. Siebert, *ibid.*, **21**, 453 (1982)
- 29) G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7225 (1976); J. C. Calabrese, L. E. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *ibid.*, **96**, 2614 (1974); D. M. Washecheck, E. J. Wuchere, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Manson, P. Chini, *ibid.*, **101**, 6110 (1979)
- 30) T. J. Katz, T. Pesti, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 364 (1982)
- 31) J. Elzinga, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 1535
- 32) F. R. Hartley, P. N. Vezey, *Adv. Organomet. Chem.*, **15**, 189 (1977)
- 33) W. Sawodny, M. Riedrer, *Angew. Chem.*, **89**, 897 (1977); M. Riederer, E. Urban, W. Sawodny, *ibid.*, **90**, 898 (1978)
- 34) C. G. Francis, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 466; C. G. Francis, H. Huber, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6250 (1979); C. G. Francis, G. A. Ozin, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A 16**, 167 (1981)
- 35) 吉川信一, 小泉光恵, 文献 1 g, p. 263; M. S. Whittingham, M. B. Dines, "Survey of Progress in Chemistry", A. F. Scott, ed., Vol. 9, p. 55, Academic Press (1980)
- 36) M. B. Dines, *Science*, **188**, 1210 (1975)
- 37) R. P. Clement, W. B. Davies, K. A. Ford, M. L. H. Green, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **17**, 2754 (1978)
- 38) B. G. Silbernagel, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 298 (1975)
- 39) J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 69, 109 (1973)
- 40) R. A. Schoonheydt, D. Van Wouwe, H. Van Jove, E. F. Vansant, J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 33
- 41) Tai-Nang Huang, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5244 (1982)
- 42) K. Achiwa, *Chem. Lett.*, **1978**, 905
- 43) F. J. Karol, G. L. Kalapinka, C. Wu, A. Dow, R.

- N. Johnson, W. L. Carrick, *J. Polym. Sci.*, **A 1**, 10, 2621 (1972)
- 44) K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkenthly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, **87**, 189, 203 (1975)
- 45) G. Braca, C. Carlini, F. Ciardelli, G. Sbrana, Proc. VI Int. Cong. Catal. Chem. Soc., London, 1977, Vol. 1, p. 528
- 46) W. H. Lang, A. T. Jurewicz, W. O. Haag, D. D. Whitehurst, L. D. Rollmann, *J. Organomet. Chem.*, **134**, 85 (1977)
- 47) K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Catal.*, **43**, 322 (1976)
- 48) M. Gupta, P. Svoboda, M. Cerny, J. Hetflejs, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4787
- 49) R. H. Grubbs, E. M. Sweet, *Macromolecules*, **8**, 241 (1975)
- 50) D. Tatarsky, D. H. Koln, M. Cais, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1387 (1980)
- 51) G. Challa, H. C. Meinders, *J. Mol. Cat.*, **3**, 185 (1977/78)
- 52) E. Tsuchida, M. Kaneko, N. Nishide, *Macromol. Chem.*, **164**, 203 (1973)
- 53) R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bond, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2373 (1973)
- 54) W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *ibid.*, **97**, 2128 (1975)
- 55) M. Czakova, M. Capta, *J. Mol. Catal.*, **11**, 313 (1981)
- 56) T. H. Kim, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*, **15**, 249 (1976)
- 57) A. J. Nacktgeboren, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Mol. Catal.*, **11**, 343 (1981)
- 58) 大塚齊之助, 化学と工業, **35**, 383 (1982)
- 59) R. H. Grubbs, E. M. Sweet, *Macromolecules*, **8**, 241 (1975)
- 60) N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertelo, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5400 (1976), **100**, 264 (1978)
- 61) R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3062 (1971)
- 62) R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 7**, 1047 (1973)
- 63) C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1749 (1975)
- 64) M. Czakova, M. Capka, *J. Mol. Catal.*, **11**, 313 (1981)
- 65) J. H. Lunsford, *Cat. Rev.*, **12**, 137 (1975)
- 66) P. Gelin, Y. B. Taarit, C. Naccache, Proceedings VII Int. Congr. Catal., B. p. 898, 1980, Tokyo
- 67) M. S. Scurrrell, R. F. Howe, *J. Mol. Cat.*, **7**, 535 (1980)
- 68) E. Montavani, N. Ralladins, A. Zanobi, *ibid.*, **3**, 285 (1977)
- 69) P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. Ganzerla, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, **190**, C1 (1980)
- 70) J. J. Verdonck, R. A. Schoonheydt, P. A. Jacobs, Proceedings VII Int. Congr. Catal., B. p. 911, 1980, Tokyo
- 71) M. E. Volpin, Yu. N. Novikov, N. D. Lapkina, V. I. Kasatochkin, Yu. T. Struchkov, M. E. Kazakov, R. A. Stukan, V. A. Povitskij, Yu. S. Karimov, A. V. Zvarikina, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3366 (1975)
- 72) A. A. Slukin, Y. N. Novikov, N. A. Pribitkova, L. J. Leznover, A. M. Rubinstein, M. E. Vol'pin, *Kinet. Katal.*, **14**, 633 (1973)
- 73) M. Mazzei, W. Marconi, M. Riocci, *J. Mol. Catal.*, **9**, 381 (1980)
- 74) C & E Nlws, Sept. 7 (1981), p. 50
- 75) D. Davis, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev.*, **B 13**, 4766 (1976)
- 76) N. M. Rivera, E. M. Engler : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 184
- 77) H. Shirakaw, E. J. Lonis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *ibid.*, **1977**, 578
- 78) Y. Okamoto, M. C. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 249 (1980)
- 79) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **82**, 139 (1982)
- 80) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.*, **94**, 68 (1982)
- 81a) D. Masui, J.-P. Lecomte, J. -C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.*, **20**, 3119 (1980)
- b) V. G. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 607
- 82) R. S. Nohr, P. M. Kaznesof, K. J. Wyne, M. F. Kenney, P. G. Siebenman, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4371 (1981)
- 83) P. M. Kuznesof, K. J. Wynne, R. S. Nohr, M. Kenney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 121
- 84) C & E News, Sept 15, 34 (1980)